



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 310 127**

⑫ Número de solicitud: 200701512

⑮ Int. Cl.:
C01B 3/22 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **01.06.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2008**

Fecha de la concesión: **19.11.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **03.12.2009**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
03.12.2009

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Domínguez Padilla, Antonio;
Menéndez Díaz, José Ángel;
Pis Martínez, José Juan;
Fernández Díez, Yolanda y
Fidalgo Fernández, Beatriz**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

② Título: **Procedimiento de producción de gas de síntesis, dispositivo para su ejecución y sus aplicaciones.**

③ Resumen:

Procedimiento de producción de gas de síntesis, dispositivo para su ejecución y sus aplicaciones.

La presente invención describe un procedimiento de obtención de gas de síntesis (gas rico en H_2 y CO) a partir de un gas rico en CH_4 y CO_2 basado en el uso de un material carbonoso que de forma simultánea actúa como catalizador y captador de microondas. Asimismo, se describe un dispositivo o aparato para llevar a cabo dicho procedimiento.

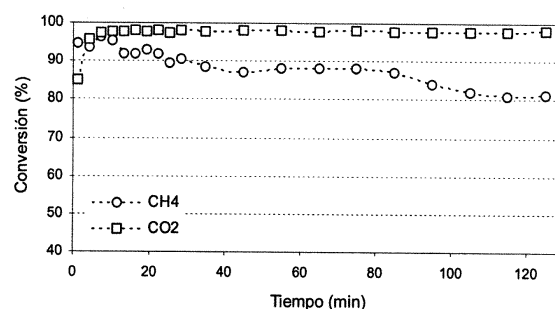


Figura 4

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de gas de síntesis, dispositivo para su ejecución y sus aplicaciones.

5 Sector de la técnica

La presente invención describe un procedimiento para la producción de gas de síntesis por lo que el sector de la técnica se corresponde con el sector energético, más concretamente con el área de procedimiento de producción de combustibles respetuosos con el medio ambiente.

10

Estado de la técnica

La presente invención desarrolla un método para la producción de un gas rico en hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO), comúnmente denominado gas de síntesis. Este gas es de gran importancia en sectores como el energético, químico y petroquímico ya que puede ser usado directamente como combustible o bien puede transformarse en otros productos de gran valor añadido como amoníaco, metanol, etanol, hidrógeno o en combustibles líquidos sintéticos como el diesel o la gasolina. Actualmente y a nivel industrial, la producción de gas de síntesis está basada principalmente en la transformación del gas natural. Las tecnologías disponibles para ello son: el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado auto-térmico. Los tres procesos se llevan a cabo a temperaturas alrededor de los 900°C y a presión. Tienen en común la utilización de un agente oxidante bien vapor de agua u oxígeno y de catalizadores metálicos. El reformado con vapor es endotérmico mientras que en los otros dos procesos el aporte de calor es suministrado por el propio sistema. Como inconvenientes, el reformado con vapor presenta la utilización de grandes cantidades de vapor para impedir la desactivación del catalizador por los depósitos de carbón provenientes del metano, mientras que en la oxidación parcial y el reformado auto-térmico la utilización de oxígeno puro encarece excesivamente el proceso. A modo de ejemplo y entre las numerosas citas presentes en la bibliografía en las que se hace referencia a estas tecnologías, se pueden ver J.M. Ogden. International Energy Agency. Task 16, Hydrogen from carbon Containing-Materials. 2001; N.R. Burke, D.L. Trimn. Catalysis Today 117 (2006) 248-252; S. Rabe, T.B. Truong, F. Vogel. Applied Catalysis A: General 318 (2007) 54-62.

Actualmente, una de las tecnologías que está siendo propuesta para la producción de gas de síntesis es el reformado catalítico de metano con dióxido de carbono (dry reforming). A modo de ejemplo se puede ver: M.C.J. Bradford and M.A. Vannice. Catal. Rev.-Sci. Eng. 41(1) (1999) 1-42. Este proceso sería muy adecuado para aquellos gases que estuvieran constituidos principalmente por CH_4 y CO_2 como el gas natural o sobre todo el biogás. Sin embargo no hay ninguna tecnología industrial basada en este proceso a pesar de los potenciales beneficios económicos y medioambientales que presenta. Esto es fundamentalmente debido a la rápida desactivación de los catalizadores utilizados por los depósitos carbonosos provenientes de la descomposición del metano.

Este problema se intenta resolver mediante la utilización de vapor que gasifique los depósitos formados regenerando el catalizador. Sin embargo, y al igual que sucede con el reformado con vapor de gas natural, los requerimientos energéticos son elevados debido a las altas relaciones H_2O/CH_4 empleadas. Como ejemplo de la aplicación de esta tecnología se puede ver: A. Effendi, Z.G. Zhang, K. Hellgardt, K. Honda, T. Yoshida. Catalysis Today 77 (2002) 181-189.

En la presente invención se plantea una tecnología alternativa a los procesos convencionales de obtención de gas de síntesis basada en el empleo de microondas. Existen algunos artículos en los que se describen también el calentamiento en microondas para la obtención de gas de síntesis. Así por ejemplo, la siguiente publicación: X. Bi *et al.* Reaction kinetics and Catalysis Letters, 66(2) 381-386 (1999) describe un proceso basado en el calentamiento con microondas para la oxidación parcial de CH_4 a gas de síntesis en el que se utilizan diversos tipos de catalizadores metálicos.

El uso de microondas en el procesamiento de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno se encuentra descrito en las siguientes patentes: Y. Cha. Pat. N°. US 6783632 (2004), donde se describe un método asistido con microondas para la obtención de hidrógeno por reformado con vapor de agua de hidrocarburos ligeros; J.K.S. Wa, *et al.* Pat. N° US 4574038 (1986), donde se describe un método asistido con microondas para la obtención de etileno e hidrógeno a partir de metano usando catalizadores metálicos.

En la presente invención se hace reaccionar el CO_2 presente en el gas (biogás, gas natural, etc.) con el CH_4 sin utilizar vapor de agua ni catalizadores metálicos y utilizando calentamiento en microondas. Los depósitos de carbón formados sobre los centros activos del catalizador carbonoso son gasificados "*in situ*" por el propio CO_2 presente en el gas. Existen trabajos en la bibliografía en los que se ha utilizado un procedimiento similar para llevar a cabo el reformado seco del metano, pero hasta ahora todos ellos están basados en el uso de catalizadores metálicos. Como ejemplo se puede ver las siguientes publicaciones: X. Zang, D.O. Hayward. Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 3421-3433, Tanashev *et al.* Catalysis Today, 42(3) 333-336 (1998).

Descripción de la invención

65 Descripción breve

Un aspecto de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de gas de síntesis (gas rico en $H_2 + CO$) a partir de un gas rico en CH_4 y CO_2 , en adelante procedimiento de la invención, basado en el uso de

un material carbonoso que de forma simultánea actúa como catalizador y captador de microondas sometido a una radiación y calentamiento por microondas y que comprende las siguientes etapas:

- i) radiación y calentamiento por microondas del material carbonoso con microondas hasta alcanzar la temperatura de reacción, preferentemente entre 500°C y 1000°C, más preferentemente a 800°C,
- ii) paso del gas de partida mezcla de CH₄ y CO₂ a través del material de i) manteniendo la radiación y calentamiento por microondas, preferentemente entre 500°C y 1000°C, más preferentemente a 800°C, y
- iii) recuperación del gas de síntesis.

Otro objeto de la invención lo constituye un dispositivo o aparato necesario para llevar a cabo el procedimiento de la invención, en adelante dispositivo de la invención, constituido por un horno o dispositivo microondas capaz de inducir temperaturas de hasta 1000°C, que comprende un lecho de un material carbonoso capaz de actuar como captador de microondas y catalizador en las reacciones de descomposición, y con entradas y salidas para los gases de partida y el gas de síntesis producido, respectivamente.

Finalmente, otro aspecto de la invención lo constituye el uso del procedimiento y del dispositivo de la invención para la producción de gas síntesis.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible la conversión de un gas que contiene CH₄ y CO₂ en gas de síntesis (gas rico en H₂ + CO) utilizando catalizadores distintos de los metálicos y que actúan al mismo tiempo como captadores de microondas, lo que facilita alcanzar la temperatura necesaria en este proceso.

Más concretamente, en la presente invención se describe un nuevo procedimiento para convertir biogás, o cualquier gas que comprenda CH₄ y CO₂, cualesquiera que sean las proporciones, en gas de síntesis (gas rico en H₂ + CO) de elevada pureza, es decir, prácticamente libre de cualquier otro gas (ver Ejemplo 1 y 2). Este procedimiento se basa en hacer pasar el biogás a través de un lecho de un material carbonoso, preferentemente un carbón activado granular o un carbonizado, el cual a su vez se encuentra irradiado por una fuente de microondas. En estas condiciones y trabajando a la potencia adecuada el lecho alcanza una temperatura y unas condiciones tales que se produce la descomposición del CH₄ a H₂ y C. De forma simultánea los depósitos de carbono, formados sobre los centros activos del catalizador carbonoso, son gasificados *in situ* por el CO₂ presente en el gas, convirtiéndolos en CO y recuperando así los centros activos (reacciones 1 y 2).



Así pues, el material carbonoso que actúa tanto de captador de las microondas como de catalizador mantiene sus propiedades catalíticas durante largos periodos de tiempo antes de verse afectado por los depósitos de carbono. El material carbonoso al captar las microondas, las absorbe y se calienta hasta las temperaturas de trabajo del procedimiento.

De esta forma el proceso puede mantenerse con altas conversiones de CH₄ a H₂ durante largos periodos de tiempo antes de que sea necesario sustituir el material carbonoso. Como la gasificación de los depósitos de carbono, y de parte del material carbonoso usado como catalizador/captador, da lugar a CO, el resultado final es la obtención de un gas de síntesis de elevada pureza. Es decir, en los gases a la salida del reactor las proporciones de CH₄ y CO₂ que no han reaccionado son mínimas.

En resumen, este método por tanto presenta las siguientes ventajas con respecto a otros métodos:

- i) no requiere del uso de vapor de agua ni de oxígeno.
- ii) no requiere de un catalizador metálico, en general mucho más caro que un material carbonoso, si bien estos catalizadores metálicos podrían utilizarse mezclados en baja proporción con el material carbonoso (captador de microondas).
- iii) los catalizadores utilizados son de bajo coste como, por ejemplo, carbones activos o incluso residuos carbonosos provenientes de biomasa.
- iv) consume dos gases de efecto invernadero para dar lugar a gas de síntesis que puede ser utilizado como fuente para múltiples procesos químicos (obtención de metanol) y obtención de otros combustibles (H₂, diesel sintético, etc.),
- v) permite variar en un amplio rango las proporciones CH₄/CO₂ de la alimentación para obtener un gas de síntesis con las proporciones deseadas de H₂/CO dependiendo de la aplicación de que quiera dársele a dicho gas de síntesis.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de gas de síntesis (gas rico en $H_2 + CO$) a partir de un gas rico en CH_4 y CO_2 , en adelante procedimiento de la invención, basado en el uso de un material carbonoso que de forma simultánea actúa como catalizador y captador de microondas sometido a una radiación y calentamiento por microondas y que comprende las siguientes etapas:

- i) radiación y calentamiento por microondas del material carbonoso con microondas hasta alcanzar la temperatura de reacción, preferentemente entre 500°C y 1000°C, más preferentemente a 800°C,
- ii) paso del gas de partida mezcla de CH_4 y CO_2 a través del material de i) manteniendo la radiación y calentamiento por microondas, preferentemente entre 500°C y 1000°C, más preferentemente a 800°C, y
- iii) recuperación del gas de síntesis.

Un aspecto preferente de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que existe una etapa previa de inertización del dispositivo utilizado con objeto de eliminar el aire del interior, por ejemplo, mediante nitrógeno (ver Ejemplo 1 y 2).

Otro aspecto preferente de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que el material catalizador de i) es un material carbonoso capaz de absorber microondas, perteneciente a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: un carbón activo, un carbón vegetal, un carbonizado, por ejemplo, proveniente de biomasa, un coque que puede ser de petróleo o de carbón mineral, materiales grafiticos, negros de carbón o de humo y otros carbones pirolíticos.

Otro aspecto preferente de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que el material catalizador de i) contiene pequeñas cantidades de catalizadores metálicos, dependiendo del tipo de material carbonoso, como por ejemplo: K, Ca, Mg, Si, Cu, Zn, Fe, Al etc. Ver: A. Domínguez *et al.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) 128-135; J.A. Menéndez *et al.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 71 (2004) 657-667. Mezclas del catalizador carbonoso (además captador) con bajos porcentajes de catalizadores metálicos podrían ser útiles para aumentar las conversiones de los gases aumentarían, ya de por sí muy elevadas.

Otro aspecto preferente de la presente invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que el gas de partida puede contener distintas proporciones de CH_4 y CO_2 , en función de las proporciones de H_2/CO que se desee obtener en el gas de síntesis que va a depender a su vez de la aplicación que se le quiera dar.

Otro objeto de la invención lo constituye un dispositivo o aparato necesario para llevar a cabo el procedimiento de la invención, en adelante dispositivo de la invención, constituido por un horno o dispositivo microondas capaz de inducir temperaturas de hasta 1000°C, que comprende un lecho de un material carbonoso capaz de actuar como captador de microondas y catalizador en las reacciones de descomposición, y con entradas y salidas para los gases de partida y el gas de síntesis producido, respectivamente.

Finalmente, otro aspecto de la invención lo constituye el uso del procedimiento y del dispositivo de la invención para la producción de gas de síntesis.

Descripción de las figuras

Figura 1.- *Descomposición de CO_2* . Descomposición de CO_2 en presencia de un carbonizado a 800°C en horno eléctrico (■, HE800) y en horno microondas (□, HM800).

Figura 2.- *Descomposición de CH_4* . Descomposición de CH_4 en presencia de un carbonizado a 800°C en horno eléctrico (●, HE800) y en horno microondas (○, HM800).

Figura 3.- *Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4* . Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4 en presencia de un carbonizado a 800°C en el horno eléctrico. (■, CO_2 ; ●, CH_4).

Figura 4.- *Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4* . Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4 en presencia de un carbonizado a 800°C en el horno microondas. (□, CO_2 ; ○, CH_4).

Figura 5.- *Descomposición de CO_2* . Descomposición de CO_2 en presencia de un carbón activo a 800°C en horno eléctrico (■, HE800) y en horno microondas (□, HM800).

Figura 6.- *Descomposición de CH_4* . Descomposición de CH_4 en presencia de un carbón activo a 800°C en horno eléctrico (●, HE800) y en horno microondas (○, HM800).

Figura 7.- *Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4* . Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4 en presencia de un carbón activo a 800°C en el horno eléctrico. (■, CO_2 ; ●, CH_4).

Figura 8.- *Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4* . Descomposición de la mezcla CO_2/CH_4 en presencia de un carbón activo a 800°C en el horno microondas. (□, CO_2 ; ○, CH_4).

Figura 9.- *Esquema del Dispositivo de la invención*.

Ejemplos de la invención**Ejemplo 1**

- 5 *Producción de gas de síntesis a partir de una mezcla sintética CH_4/CO_2 en presencia de un carbonizado procedente de un residuo vegetal*

1.1.- Preparación del carbonizado y características químicas

- 10 El carbonizado se obtuvo a partir de un residuo procedente de la industria del café. Se utilizaron “pelets” de este residuo de aproximadamente 3 mm de diámetro x 2 cm de alto, las cuales fueron pirolizadas en un horno eléctrico a 1000°C bajo atmósfera de nitrógeno, dando lugar al carbonizado. Las características químicas del carbonizado y de sus cenizas se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Principales características químicas del carbonizado y sus cenizas

<i>Análisis inmediato (%)</i>			<i>Análisis elemental</i>							
Cenizas ^a	24,4		C (%)	69,3						
Materia volátil ^a	12,3		H (%)	0,7						
Carbono fijo ^b	63,3		N (%)	1,6						
			S (%)	0,3						
			O (%) ^b	3,7						
<i>Composición de las cenizas (expresadas como % del metal) óxides ^a)</i>										
K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₃ O ₂	MnO	CuO	ZnO	SrO
40,3	29,6	11,3	7,0	5,2	4,7	1,3	0,2	0,2	0,2	0,2

^a base seca; ^b calculado por diferencia.*1.2.- Condiciones experimentales*

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un horno eléctrico convencional y en un horno microondas unimodo a 800°C. Para ello, se utilizó un reactor de cuarzo (45 cm alto x 2.2 cm d.i.).

1.2.1.- Descomposición de los gases CO_2 y el CH_4 por separado

Los experimentos de descomposición del CO_2 fueron realizados con 3,5 g de carbonizado (tamaño de partícula entre 1 y 3 mm) a través del cual se hizo pasar durante 30 min un flujo de CO_2 de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, es decir, una velocidad espacial de $0,16 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Mientras, los experimentos de descomposición del CH_4 fueron realizados haciendo pasar durante 120 min un flujo de CH_4 de $36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a través de 13 g del carbonizado (tamaño de partícula entre (0,5 y 3 mm), obteniéndose así una velocidad espacial de $0,16 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

1.2.2.- Descomposición de la mezcla CO_2 y CH_4

Una mezcla CO_2/CH_4 (1:1) se hizo pasar durante 120 min a través de 13 g del carbonizado utilizando para ambos gases un flujo de $36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, de tal manera que el flujo total fue de $72 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, obteniéndose por lo tanto una velocidad espacial de $0,33 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

En todos los casos, antes de introducir los gases reactivos, el dispositivo fue inertizado haciendo pasar a través del reactor ya cargado con el carbonizado un flujo de nitrógeno de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 20 min. Después bajo esta atmósfera de nitrógeno, el sistema fue calentado hasta la temperatura de reacción (800°C). Una vez alcanzada esta temperatura, el nitrógeno fue cerrado y se abrieron los gases de reacción. Al final de los experimentos se cerraron los gases de reacción y el sistema se enfrió bajo atmósfera de nitrógeno.

ES 2 310 127 B1

Los gases producidos durante los experimentos fueron recogidos en bolsas Tediar[®] y analizados en un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD y dos columnas conectadas en serie. La primera de estas columnas es una Porapak Q (2 m x 1/8' x 2 mm) y la segunda un Tamiz Molecular 13X (1,5 m x 1/8' x 2 mm). Como gas portador se utilizó He con un flujo de 30 cm³ min⁻¹. Inicialmente, la temperatura del horno fue de 60°C durante 1,5 min para después ser programada desde 60 hasta 90°C a una velocidad de calentamiento de 30°C min⁻¹. La temperatura fue mantenida constante durante 2 min para después ser bajada de nuevo a 60°C a una velocidad de 50°C min⁻¹ manteniéndose a esta temperatura 2 min. El TCD fue calibrado con una mezcla de gases patrón periódicamente.

Las conversiones de CH₄ y de CO₂ fueron calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{CH}_4 (\%) = 100 \times [(\text{H}_2) / 2] / [(\text{CH}_4) + (\text{H}_2) / 2]$$

$$\text{CO}_2 (\%) = 100 \times [(\text{CO}) / 2] / [(\text{CO}_2) + (\text{CO}) / 2]$$

donde (CH₄), (H₂), (CO₂) y (CO) son las concentraciones en tanto por ciento en volumen determinadas por cromatografía de gases.

1.3.- Resultados de la descomposición de CO₂ y CH₄ por separado y de la mezcla CO₂ y CH₄

En las Figuras 1 y 2 se muestra los resultados obtenidos de la descomposición del CO₂ y del CH₄, respectivamente, tanto en el horno eléctrico (HE) como en el horno microondas (HM), cuando los gases se hicieron pasar por separado a través del carbonizado.

En las Figura 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos de la descomposición de la mezcla CO₂ y CH₄, tanto en el horno eléctrico (HE) como en el horno microondas (HM), respectivamente.

Como se observa en la Figura 1 la descomposición del CO₂ a CO es mucho mayor en el horno microondas que en el horno eléctrico, aunque en ambos casos se mantiene en valores superiores al 80% durante todo el experimento. Sin embargo, estas diferencias no son tan acusadas en el caso del CH₄ donde los valores son muy altos al principio del experimento (100% en el caso del microondas) pero luego cae rápidamente debido al bloqueo de los centros activos del catalizador (carbonizado) por los depósitos generados en la descomposición del CH₄. No obstante, estos resultados son mejorados sustancialmente cuando la descomposición del CH₄ se hace en presencia de CO₂ (Figuras 3 y 4), sobre todo en el caso del calentamiento con horno de microondas donde la conversión del metano a hidrógeno es durante las dos horas del experimento superior al 80%. Esto es debido a la recuperación "in situ" de los centros activos bloqueados mediante su gasificación con el CO₂, lo cual permite que el metano se siga descomponiendo. Los resultados obtenidos en ambos hornos indican que esta limpieza de los centros activos está más favorecida con el calentamiento con microondas. Como resultado, en el calentamiento con microondas se obtiene un gas rico en la mezcla H₂ y CO (gas de síntesis) y bajos valores de CH₄ y de CO₂. La composición media del gas obtenido es: 56% de CO, 41% de H₂, menor de 3% de CH₄ y menor de 0,5% de CO₂.

Ejemplo 2

Producción de gas de síntesis a partir de una mezcla sintética CH₄/CO₂ en presencia de un carbón activo comercial

2.1.- Características químicas del carbón activo comercial

Se trata de un carbón activo procedente de cáscara de coco y activado con vapor, con un tamaño de partícula entre 0,5-2 mm (Filtaracarb FY5, CPL Carbonlink).

Las características químicas del carbón activo se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Principales características químicas del carbón activo comercial

Análisis inmediato (%)		Análisis elemental	
Humedad	6,7	C (%)	95.7

Cenizas ^a	2,8	H (%)	0,5
Materia volátil ^a	3,0	N (%)	0,5
		S (%)	0,2
		O (%) ^b	0,3
		H/C	0,06

^a base seca; ^b calculado por diferencia.

2.2.- Condiciones experimentales

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un horno eléctrico convencional y en un horno microondas unimodo a 800°C. Para ello se utilizó un reactor de cuarzo (45 cm alto x 2.2 cm d.i.).

2.2.1.- Descomposición de los gases CO₂ y el CH₄ por separado

Los experimentos de descomposición del CO₂ fueron realizados con 8 g de carbón activo a través del cual se hizo pasar durante 120 min un flujo de CO₂ de 21 cm³ min⁻¹, es decir, una velocidad espacial de 0,16 L g⁻¹ h⁻¹. Los experimentos de descomposición del CH₄ fueron realizados haciendo pasar durante 120 min un flujo de CH₄ de 36 cm³ min⁻¹ a través de 13 g de carbón activo, resultando de nuevo una velocidad espacial de 0,16 L g⁻¹ h⁻¹.

2.2.2.- Descomposición de la mezcla CO₂ y CH₄

Una mezcla CO₂/CH₄ (1:1) se hizo pasar durante 260 min a través de 8 g del carbón activo comercial, utilizando para cada uno de los gases un flujo de 21 cm³ min⁻¹, de tal manera que el flujo total fue de 42 cm³ min⁻¹, y obteniéndose por tanto una velocidad espacial total de 0,31 L g⁻¹ h⁻¹.

El procedimiento experimental en relación a la inertización y calentamiento del sistema, así como la recogida y análisis de los gases producidos, es igual al descrito en el Ejemplo 1. Por otro lado, las conversiones de CH₄ y de CO₂ fueron calculadas utilizando las ecuaciones descritas en el Ejemplo 1.

2.3.- Resultados de la descomposición de CO₂ y CH₄ por separado y de la mezcla CO₂ y CH₄

En las Figuras 5 y 6 se muestra los resultados obtenidos de la descomposición del CO₂ y del CH₄, respectivamente, tanto en el horno eléctrico (HE) como en el horno microondas (HM), cuando los gases se hicieron pasar por separado a través del carbón activo.

En las Figuras 7 y 8 se muestran los resultados obtenidos de la descomposición de la mezcla CO₂ y CH₄ en el horno eléctrico (HE) y en el horno microondas (HM), respectivamente.

Al igual que en el Ejemplo 1, y tal y como se observa en la Figura 5, la descomposición del CO₂ a CO es mucho mayor en el microondas (100%) que en el horno eléctrico (40%). De nuevo, en el caso de la descomposición de CH₄ (Figura 6), estas diferencias no son tan acusadas y siguen la misma tendencia descrita en el Ejemplo 1. Cuando la descomposición del CH₄ se hace en presencia de CO₂ y en el horno eléctrico, la conversión de CH₄ (Figura 7) mejora ligeramente, pero es en el caso del calentamiento con microondas (Figura 8) donde el valor de la conversión del metano aumenta sustancialmente, manteniéndose prácticamente en el 100% durante más de cuatro horas. Como ya ocurría en el caso del Ejemplo 1, en el calentamiento con microondas se obtiene un gas rico en la mezcla H₂ y CO (gas de síntesis) y valores prácticamente nulos de CH₄ y de CO₂. La composición media del gas obtenido es: 58% de CO, 41% de H₂, 1% de CH₄ y ≈ 0% de CO₂.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de gas de síntesis (gas rico H_2 y CO) a partir de un gas rico en CH_4 y CO_2 **caracterizado** porque se usa un material carbonoso que de forma simultánea actúa como catalizador y captador de microondas sometido a una radiación y calentamiento por microondas y que comprende las siguientes etapas:
 - i) radiación y calentamiento por microondas del material carbonoso con microondas hasta alcanzar la temperatura de reacción, preferentemente entre $500^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$, más preferentemente a $800^{\circ}C$,
 - 10 ii) paso del gas de partida mezcla de CH_4 y CO_2 a través del material de i) manteniendo la radiación y calentamiento por microondas, preferentemente entre $500^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$, más preferentemente a $800^{\circ}C$, y
 - 15 iii) recuperación del gas de síntesis.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se incluye una etapa previa de inertización del dispositivo utilizado con objeto de eliminar el aire del interior.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 **caracterizado** porque la inertización del dispositivo se lleva a cabo mediante nitrógeno.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el material catalizador de i) es un material carbonoso capaz de absorber microondas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4 **caracterizado** porque el material carbonoso pertenece al siguiente grupo: un carbón activo, un carbón vegetal, un carbonizado, por ejemplo, proveniente de biomasa, un coque que puede ser de petróleo o de carbón mineral, materiales grafiticos, negros de carbón o de humo y otros carbones pirolíticos.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 4 **caracterizado** porque el material catalizador incluye pequeñas cantidades de un catalizador metálico.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque el catalizador metálico pertenece al siguiente grupo: K, Ca, Mg, Si, Cu, Zn, Fe y Al.
- 30 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 7 **caracterizado** porque el gas de partida puede contener distintas proporciones de CH_4 y CO_2 .
- 35 9. Dispositivo o aparato necesario para llevar a cabo el procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 8 **caracterizado** porque está constituido por un horno o dispositivo microondas capaz de inducir altas temperaturas, preferentemente hasta $1000^{\circ}C$, que comprende un lecho de un material carbonoso capaz de actuar como captador de microondas y catalizador en las reacciones de descomposición, y con entradas y salidas para los gases de partida y el gas de síntesis producido, respectivamente.
- 40 10. Uso del procedimiento y del dispositivo según las reivindicaciones 1 a la 9 para la producción de gas síntesis.

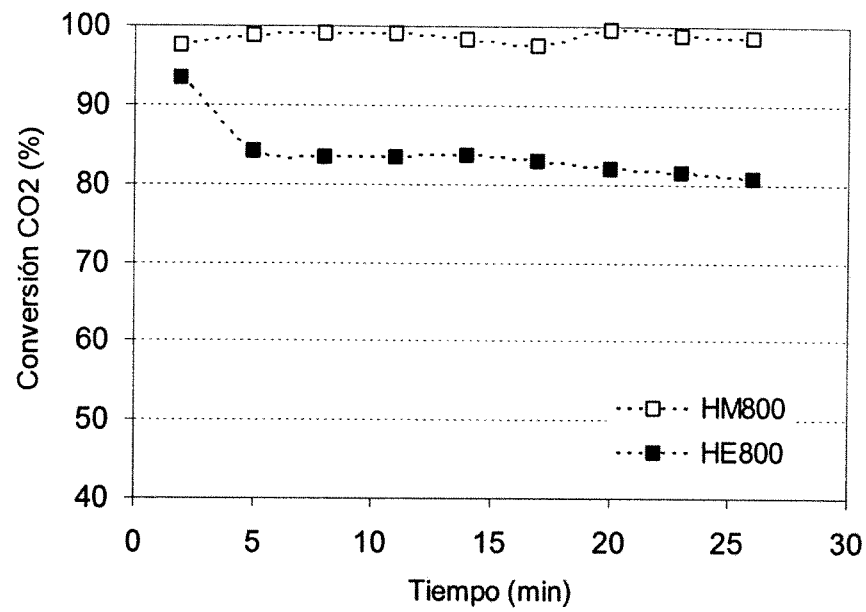


Figura 1

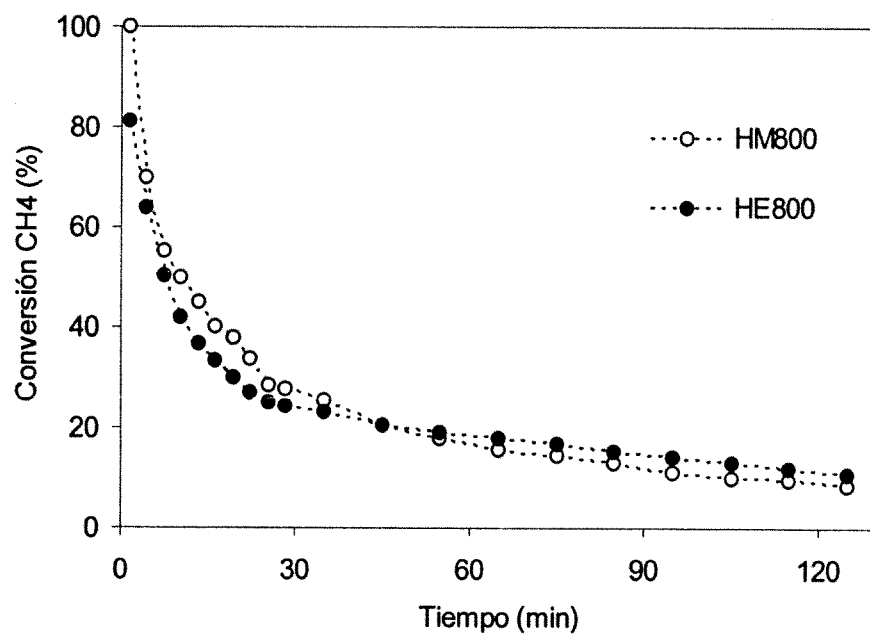


Figura 2

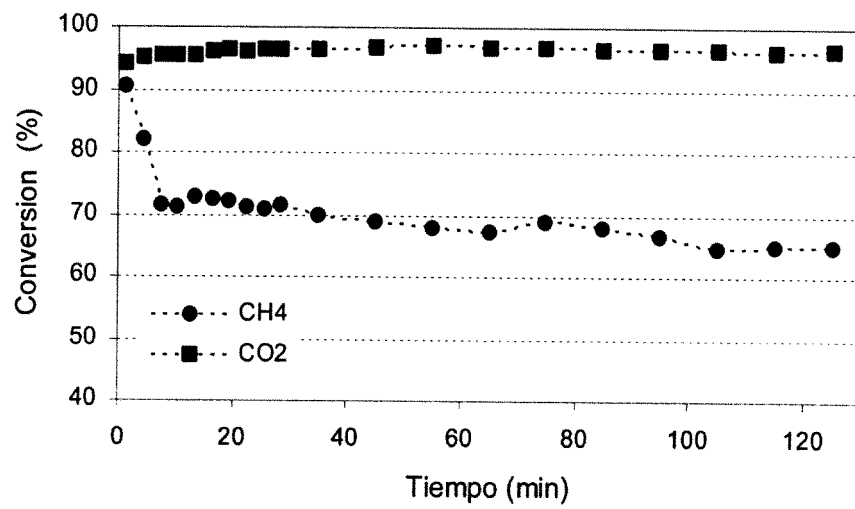


Figura 3

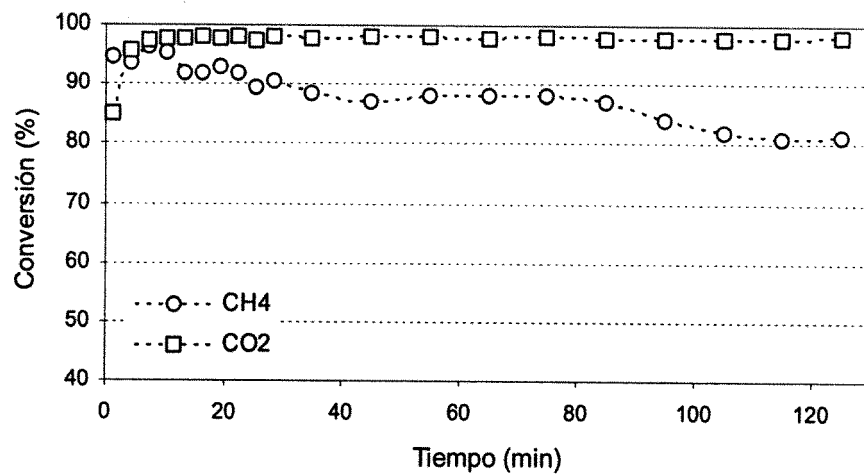


Figura 4

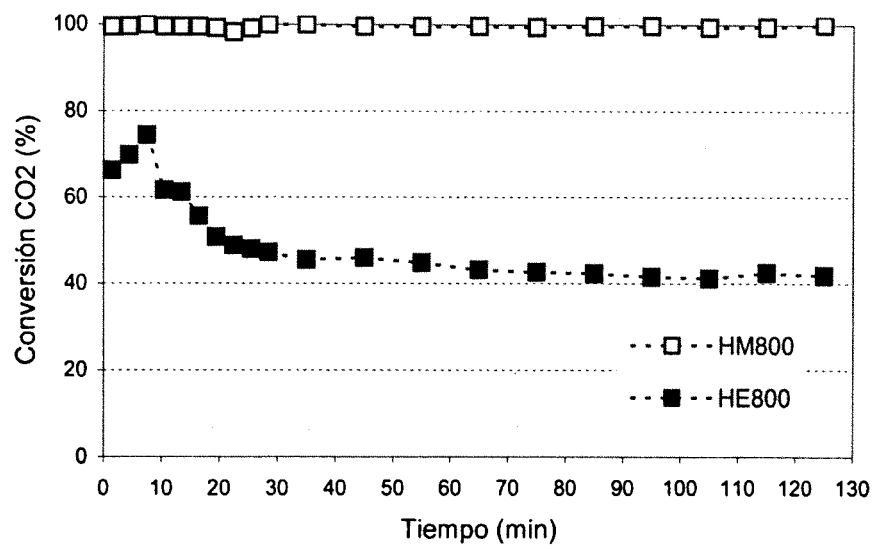


Figura 5

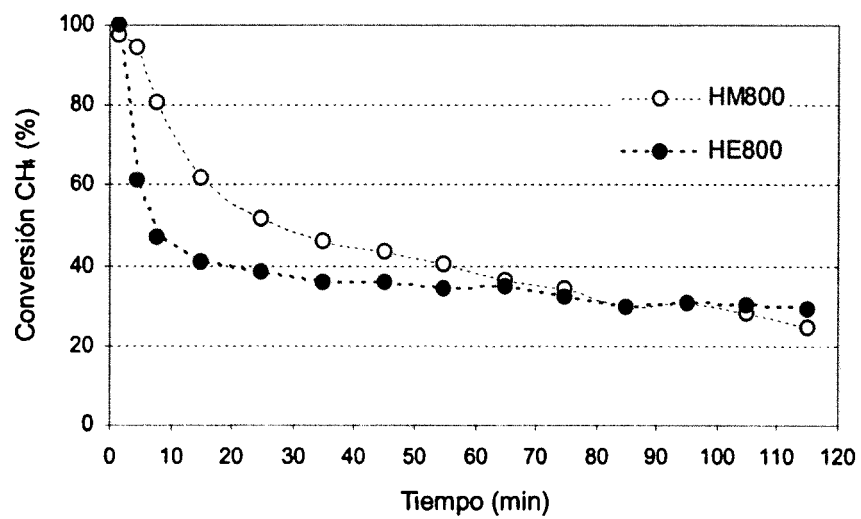


Figura 6

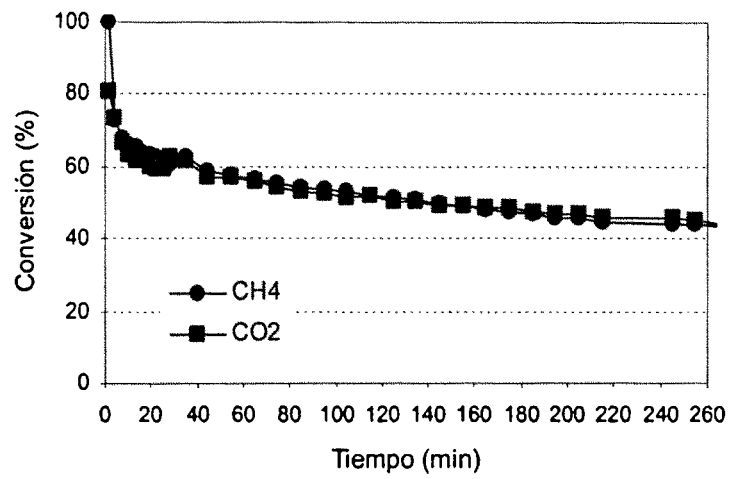


Figura 7

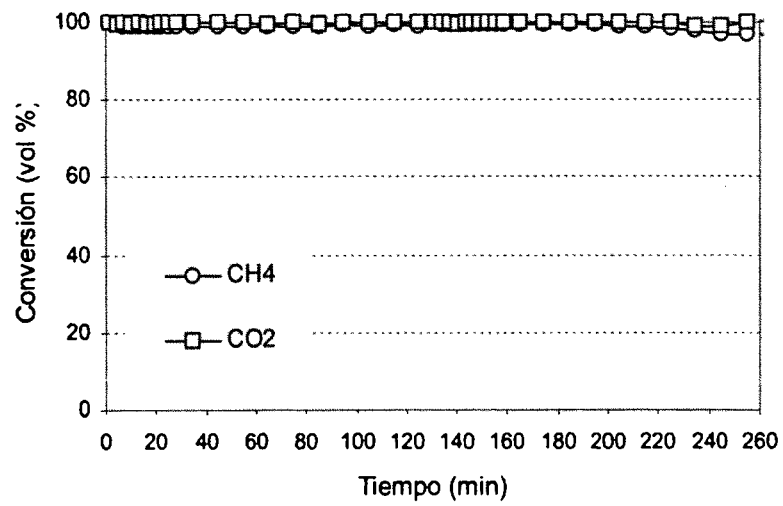


Figura 8

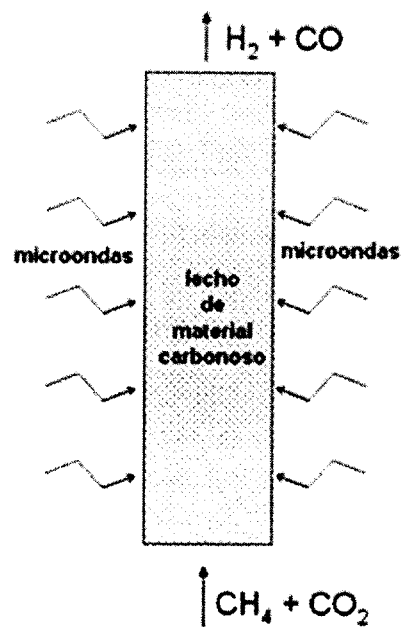


Figura 9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 310 127

⑫ Nº de solicitud: 200701512

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **01.06.2007**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C01B 3/22** (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9202448 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 20.02.1992, ejemplo 1.	9,10
Y	Página 1, párrafo [5] - página 3, párrafo [1].	1-8
Y	ES 2143412 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.05.2000, página 3, líneas 20-60.	
A	WO 0005167 A1 (GOVERNORS OF THE UNIVERSITY OF ALBERTA) 03.02.2000, página 3, línea 20 - página 5, línea 8.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.11.2008

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/1